Ueber
Umwandlungen des Isosafroldibromids und Derivate desselben.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines

Doktors der Technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur **Max Kieninger**

aus Ehekirch.

Referent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 27. November 1911.

München 1911

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

Ueber
Umwandlungen des Isosafroldibromids und Derivate desselben.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines

Doktors der Technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD. LUDWIGS BIBL.

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur **Max Kieninger**

aus Ehekirch.

Referent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 27. November 1911.

München 1911
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0099

Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Lipp, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, für das mir jederzeit bewiesene Wohlwollen sowie für sein freundliches Interesse bei der Ausführung dieser Arbeit herzlichst zu danken.

Auch Herrn Professor Dr. G. Rhode schulde ich für die wertvollen Ratschläge, mit denen er mich stets bereitwilligst unterstützt hat, den größten Dank.

Einleitung.

Während längere Zeit hindurch Aldehyde der allgemeinen Formel

$$Ar \cdot CH \cdot (CH_3) \cdot C\begin{matrix}H\\O\end{matrix}$$

— die sogenannten Hydratropaaldehyde — nur aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen auf dem Wege der Oxydation mittelst Chromylchlorid zugänglich waren,[1]) sind in neuerer Zeit mehrere Methoden gefunden worden, welche erlauben, diese Aldehyde relativ bequem, ausgehend von Propenylverbindungen, zu erhalten.

Die erste dieser neuen Methoden rührt von Bougault[2]) her und nimmt ihren Ausgangspunkt von der bekannten Hüblschen Reaktion. Letztere verläuft nach Wiys[3]) in der Weise, daß aus Jod und Mercurichlorid in alkoholischer Lösung Chlorjod entsteht, welches durch das im Alkohol immer enthaltene Wasser unter Bildung von unterjodiger Säure und Chlorwasserstoffsäure zerlegt wird. Die gebildete unterjodige Säure lagert sich dann an Olefinverbindungen der Hauptsache nach in folgender Weise an:

$$R \cdot CH : CH \cdot R' + JOH = R \cdot CHJ \cdot CHOH \cdot R'.$$

Auf Anethol übertragen vollzieht sich die Hüblsche Reaktion nach der Beschreibung Bougaults wie folgt:

---

[1]) Beilstein III, 54, Miller und Rhode. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 23, 1080.

[2]) Annales de Chimie VII, t. 25, 483.

[3]) Zeitschrift für ang. Chemie 1898, 291.

„Wenn man eine alkoholische Lösung von Anethol mit einem Überschuß von Mercurichlorid versetzt und dann allmählich eine alkoholische Jodlösung zugibt, so beobachtet man, daß das Jod vollständig absorbiert wird bis zu dem Moment, wo zwei Atome Jod auf ein Molekül Anethol verbraucht sind. Ein geringer Überschuß färbt die Lösung gelb und diese Färbung bleibt lange genug bestehen, um das Ende der Reaktion daran ersehen zu können."

„Um nun das erhaltene Reaktionsprodukt von Jod auf Anethol zu isolieren, versetzt man mit einer wässerigen Kaliumjodidlösung, die durch wenig Kaliumkarbonat schwach alkalisch gemacht wurde. Es wird so eine ölige Verbindung zur Abscheidung gebracht, welche sich an der Luft durch Ausscheidung von Jod sehr schnell dunkel färbt, die weder kristallisiert noch der Vakuumdestillation unterworfen werden kann. Ein reines Produkt zu erhalten, ist also nicht möglich. Die Zersetzung geht während einiger Stunden vor sich, wobei der Körper zu einer schwarzen verharzten Masse wird."

Gemäß der bereits oben erwähnten Deutung der Hüblschen Reaktion durch Wiys zieht Bougault den Schluß, daß die erhaltene ölige Verbindung das Additionsprodukt von Anethol und unterjodiger Säure ist:

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot CHJ \cdot CH_3$$

oder

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHJ \cdot CHOH \cdot CH_3.$$

Weitere Stützen dieser Ansicht bilden folgende von Bougault ermittelten Tatsachen:

1. Derselbe ölige Körper kann erhalten werden, wenn man an Stelle von Mercurichlorid gelbes Quecksilberoxyd verwendet. Seine Bildung vollzieht sich dann nach den Gleichungen:

$$4J + HgO + H_2O = 2JOH + HgJ_2$$

und

$$C_{10}H_{12}O + JOH = C_{10}H_{12}O \cdot JOH$$

beziehungsweise, wenn man beide zusammenfaßt, nach der Gleichung:

I. $2C_{10}H_{12}O + 4J + HgO + H_2O = 2C_{10}H_{12}O \cdot JOH + HgJ_2.$

2. Arbeitet man in wasserfreien Lösungsmitteln, wie Chloroform oder absolutem Äther, so werden die Resultate total andere.

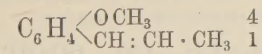
3. Fügt man zur alkoholischen Lösung des öligen Körpers gelbes Quecksilberoxyd, so entsteht daraus Mercurijodid und eine jodfreie Substanz, die ein Atom Sauerstoff mehr enthält als Anethol.

II. $2C_{10}H_{12}O \cdot JOH + HgO = 2C_{10}H_{12}O_2 + HgJ_2 + H_2O$.

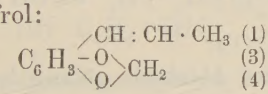
Den Nachweis, daß die obigen Gleichungen zu Recht bestehen, führt Bougault in folgender Weise: „Löst man nach der Gleichung für die Bildung des öligen Körpers 14,8 g Anethol (= 1 mol.) in 60 ccm 96%igem Alkohol und fügt 10,8 g gelbes Quecksilberoxyd (= 0,5 mol.) und hierauf langsam unter Schütteln 25,4 g Jod (= 2 Atome) hinzu, so tritt vollständige Absorption ein, die Lösung bleibt farblos und gelbes Quecksilberoxyd ist in Mercurijodid übergeführt, das zum größten Teil unlöslich bleibt."

„Filtriert man nun nach beendigter Reaktion vom Mercurijodid ab und setzt nach Gleichung II 10,8 g gelbes Quecksilberoxyd (= 0,5 mol.) zu, so wird alles Oxyd wieder in Jodid übergeführt."

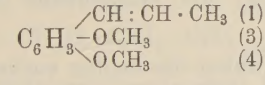
Das Endprodukt der Einwirkung von Jod und gelbem Quecksilberoxyd auf Anethol ist in allen seinen Eigenschaften ein Aldehyd. In analoger Weise wie Anethol:



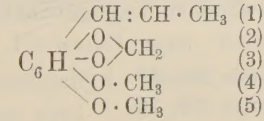
werden auch Isosafrol:



Isomethyleugenol:



und Isoapiol:



durch Einwirkung von Jod und gelbem Quecksilberoxyd in die entsprechenden Aldehyde übergeführt. Enthält der Phenylrest jedoch eine freie Amino- oder Hydroxylgruppe, so bleibt nach Bougault die Bildung des Aldehyds aus.

Konstitution des aus Anethol entstandenen Aldehyds.

Die Analysenresultate entsprechen der Formel $C_{10}H_{12}O_2$; andererseits entsteht bei einer genügend weitgehenden Oxydation die Anissäure $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, so daß man dem Aldehyd die Formel

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_4 \cdot C\begin{matrix}H\\O\end{matrix}$$

geben kann, welche sich weiter auflösen läßt in

$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot C\begin{matrix}H\\O\end{matrix}$$

beziehungsweise

$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C\begin{matrix}H\\O\end{matrix}.$$

Bei der Oxydation des Aldehyds hat man also entweder die von Trinus[1]) dargestellte Methylphloretinsäure, welcher man irrtümlich die Konstitution

$$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)COOH \text{ (F. } 103^0\text{)}$$

zuerkannte, oder die von Stöhr[2]) studierte Methylhydroparacumarsäure

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \text{ (F. } 101^0\text{)}$$

zu erwarten.

Die Oxydation des Aldehyds gelang leicht mit Silberoxyd in alkalischer Lösung; die entstehende Säure schmolz aber bereits bei 57°.

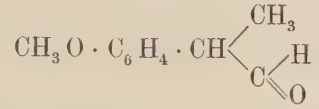
Bougault stellte daher die beiden vorher erwähnten Säuren nach den von den Verfassern angegebenen Methoden her und

---

[1]) Annalen der Chemie 227, 59.

[2]) Annalen der Chemie 225, 262.

weiter auch eine Reihe korrespondierender Derivate. Dabei zeigte sich, daß sie vollkommen identisch sind und daß darin die Methylhydroparacumarsäure vorliegt. Die obenerwähnte Säure vom Schmelzpunkt 57° war die p-Methoxyhydratropasäure. Hieraus folgt, daß der Aldehyd aus Anethol der Konstitution



entspricht, also der p-Methoxyhydratropaaldehyd sein muß.

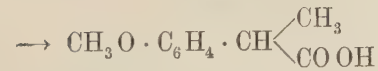
Direkt wurde dies von Bougault dadurch nachgewiesen, daß er die gleiche Säure, die er aus dem Aldehyd erhalten hatte, auch ausgehend von Atropasäure nach dem folgenden Schema darstellen konnte:

Atropasäure — Hydratropasäure

p-Nitrohydratropasäure

p-Amidohydratropasäure

p-Oxyhydratropasäure F 130°



p-Methoxyhydratropasäure F 57°

Die Reihe der Umwandlungen, welche vom Anethol zum p-Methoxyhydratropaaldehyd führen, stellt sich Bougault in nachstehender Weise vor:

In einer ersten Phase bildet sich, wie oben auseinandergesetzt wurde, das Jodhydrin von der Form

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH\,OH \cdot CH\,J \cdot CH_3.$$

Unter dem Einfluß eines Überschusses von gelbem Quecksilberoxyd spaltet dieser Körper Jodwasserstoff ab und es entsteht wahrscheinlich

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\diagdown O \diagup}{CH - CH} \cdot CH_3,$$

eine unbeständige Verbindung, welche sich infolge molekularer Wanderung sofort umlagert in

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH\begin{cases} CH_3 \\ C\begin{cases} H. \\ O \end{cases} \end{cases}$$

Um die Reaktion einfacher zu erklären, versuchte Bougault dem Anethol folgende Formel zu geben:

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH\begin{cases} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{cases}.$$

Infolge von Veröffentlichungen von Béhal und Tiffeneau,[1]) die eine neue Synthese des Anethols brachten, die für das Anethol unzweifelhaft die Konstitution

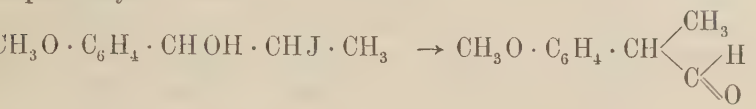
$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH_3$$

ergab, mußte jedoch Bougault seine Ansicht verlassen.

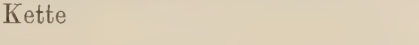
Bougault ist es nicht gelungen, eine genügende Erklärung der Reaktion zu geben, die bei der Umwandlung des Anetholjodhydrins in den p-Methoxyhydratropaaldehyd stattfindet. Teilweise gelang dies Tiffeneau, der unter der Mitarbeit von Béhal und Fourneau sich hauptsächlich mit dem Studium der Reaktionen beschäftigte, durch welche Chlor- und Jodhydrine, sowie Glykole und Äthylenoxyde in Aldehyde oder Ketone übergeführt werden.

[1]) Comptes Rendues, t. 132, 561.

Die bereits von Bougault studierte Reaktion, nach welcher sich aus dem Jodhydrin des Anethols der p-Methoxyhydratropaaldehyd bildet:

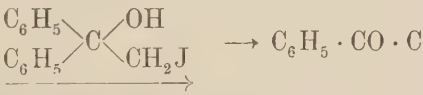


und die von Tiffeneau selbst gefundene Umwandlung[1]) eines Körpers mit verzweigter Seitenkette in einen solchen mit gerader Kette

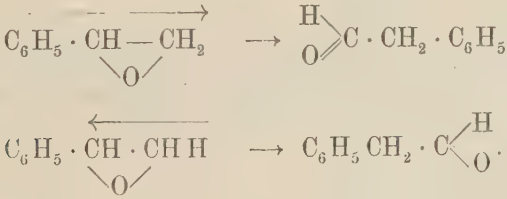


ließen ihn als ersten an die Möglichkeit der Wanderung der Phenylgruppe bei diesen Prozessen denken.

Tiffeneau zeigte die Richtigkeit seiner Vermutung zuerst an einem Körper, bei welchem nur die Phenylgruppe wandern kann. Durch Behandlung des Jodhydrins des Diphenyläthylens[2]) mit Silbernitrat erhielt er nämlich Desoxybenzoin:

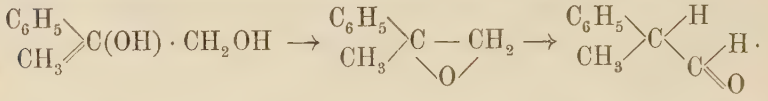


Im Anschluß hieran ging er zu den Styrolen[3]) über und faßte der Einfachheit halber zunächst das Oxyd des gewöhnlichen Styrols ins Auge, an dem man sieht, daß sich die Bildung des Aldehyds sowohl durch Wanderung des Phenyls wie auch durch Wanderung des Wasserstoffs erklären läßt.

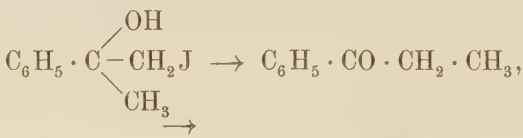


[1]) Comptes Rendues, t. 134, 1505.
[2]) Comptes Rendues, t. 134, 1505.
[3]) Comptes Rendues, t. 134, 1505.

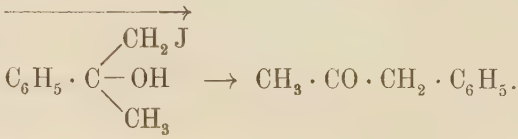
Letzterer Prozeß scheint derjenige zu sein, welcher bei der Bildung von Phenylacetaldehyd durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenylglykol und auf das entsprechende Äthylenoxyd vor sich geht. In gleicher Weise verläuft offenbar die von Tiffeneau mittelst Schwefelsäure bewirkte Umlagerung von asymmetrischen Methylphenylglykol in Hydratropaaldehyd:



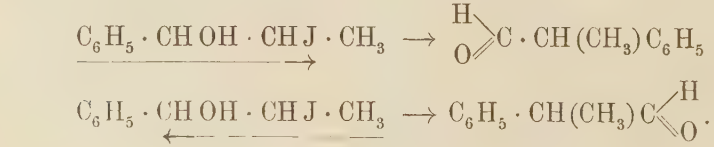
Scheint hiernach Schwefelsäure die Wasserstoffwanderung zu bedingen, so scheinen gelbes Quecksilberoxyd und Silbernitrat bei ihrer Einwirkung auf Jodhydrine Phenylwanderung hervorzubringen, wie es bei dem Jodhydrin des Methyläthylenbenzols der Fall ist. Durch diese Reaktion entsteht nämlich nicht Propionylbenzol:



was eine Wanderung der Methylgruppe anzeigen würde, sondern Phenylaceton:



Tiffeneau bringt noch weitere Beweise für diese Auffassung, betont aber ausdrücklich, daß beispielsweise die Bildung des Hydratropaaldehyds aus Propenylbenzol sowohl durch Phenylwanderung, wie auch durch Methylwanderung erklärt werden kann:



Unterwirft man dagegen das Jodhydrin des Isobutylenbenzols der Form $C_6H_5 \cdot CH = C = (CH_3)_2$ der Einwirkung von Silbernitrat, so entsteht Dimethylphenylacetaldehyd, ein Prozeß, der nur unter Wanderung der Phenylgruppe möglich ist:

$$\underrightarrow{C_6H_5 \cdot CH\,OH \cdot CJ = (CH_3)_2} \rightarrow \begin{matrix} H \\ O \end{matrix}\!\!>\!C \cdot C\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ (CH_3)_2 \end{matrix}.$$

Zu bemerken ist noch, daß der Bau der Arylgruppe in Halogenhydrinen in Bezug auf ihr Verhalten gegenüber gelbem Quecksilberoxyd bzw. Silbernitrat von wesentlichem Einfluß ist. Ist die Phenylgruppe nicht substituiert, so sind die Halogenhydrine nur durch Silbernitrat zersetzbar. Wenn dagegen die Phenylgruppe durch einen oder mehrere Alkoxyle oder nur durch Alkyl substituiert ist, so werden die Halogenhydrine sowohl durch Silbernitrat wie auch durch gelbes Quecksilberoxyd umgewandelt. Die Äther der Halogenhydrine erleiden durch gelbes Quecksilberoxyd bzw. Silbernitrat wohl auch Phenylwanderung, doch ist die Veränderung im Bau des Moleküls verschieden, wie aus folgender Aufstellung[1]) hervorgeht:

$Ar \cdot CH(OR) \cdot CHJ \cdot CH_3$

HgO:

$$Ar \cdot CH(OR) \cdot \hat{C} \cdot CH_3 \rightarrow$$

Umlagerung:

$$\rightarrow \quad CH(OR) = C\!<\!\begin{matrix} Ar \\ CH_3 \end{matrix}$$

$AgNO_3$:

$$Ar\,CH(OR) \cdot \hat{C} \cdot CH_3 \rightarrow$$

Umlagerung:

$$\rightarrow \quad CH(OR) = C\!<\!\begin{matrix} Ar \\ CH_3 \end{matrix} \rightarrow$$

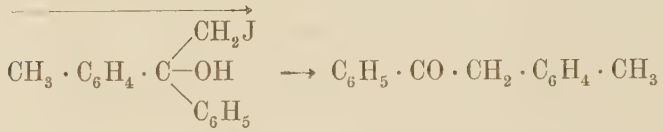
→ unter dem Einfluß der freiwerdenden Salpetersäure

$$\rightarrow \quad CHOH = C\!<\!\begin{matrix} Ar \\ CH_3 \end{matrix} \rightarrow$$

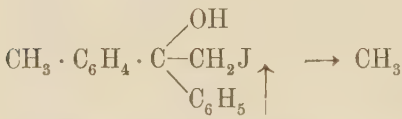
$$\rightarrow \quad \begin{matrix} H \\ O \end{matrix}\!\!>\!C - CH\!<\!\begin{matrix} Ar \\ CH_3 \end{matrix}$$

[1]) Tiffeneau, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 40, 4, 4990. (Aus einer Arbeit von J. Houben und C. Führer.)

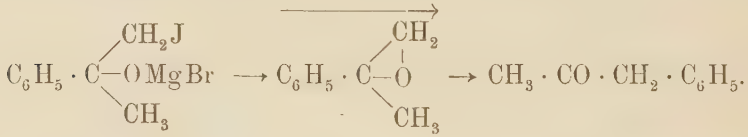
Ferner fand Tiffeneau, daß die Tolylgruppe leichter wandert als die Phenylgruppe. Diesen Fall zeigt er am Jodhydrin des asymmetrischen Phenyltolyläthylens, welches p-Xylylphenylketon liefert:



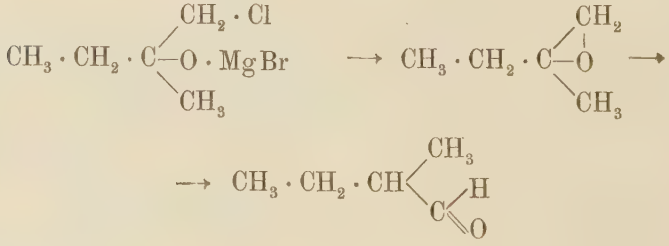
aber nicht p-Tolylbenzylketon:



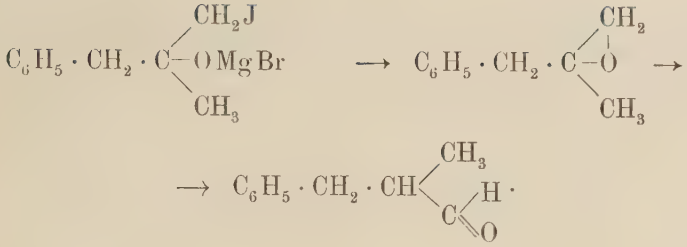
Unterwirft man Magnesiumderivate[1]) der Halogenhydrine (dargestellt aus Phenylmagnesiumbromid und Monochloraceton) einer höheren Temperatur, so tritt infolge Phenylwanderung Ketonbildung ein:



Liegt die Arylgruppe von der Halogenhydringruppe entfernt, dann verläuft der Prozeß wie bei rein aliphatischen Halogenhydrinen:



[1]) Tiffeneau, Comptes Rendues, t. 137, 989.



Was schließlich noch die Umwandlung der bisekundären Glykole und der Halogenhydrine im einzelnen anbetrifft, so formuliert Tiffeneau[1]) erstere durch das Schema:

$$Ar \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_3 \longrightarrow Ar \cdot CHOH \cdot \hat{C} \cdot CH_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow Ar \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3;$$

die Umwandlung der Jodhydrine durch das Schema:

$$Ar \cdot CHOH \cdot CHJ \cdot CH_3 \longrightarrow \overset{\wedge}{Ar \cdot CHOH \cdot C} \cdot CH_3 \longrightarrow$$

Die Anlagerung der unterjodigen Säure bei der Bildung der Jodhydrine verläuft stets so, daß die Hydroxylgruppe das dem Aryl benachbarte Kohlenstoffatom aufsucht:

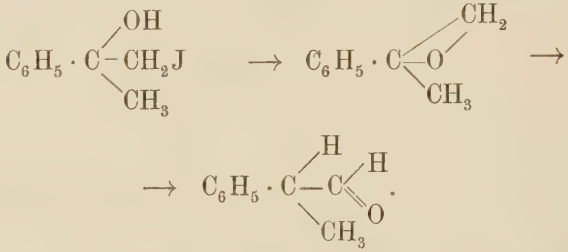
$$Ar \cdot CH = CH \cdot CH_3 + JOH \longrightarrow ArCHOH \cdot CHJ \cdot CH_3.^{2})$$

Bougault stellte, wie bereits eingangs erwähnt wurde, Hydratropaaldehyde dar, indem er Jod und gelbes Quecksilberoxyd auf die alkoholische Lösung von Anethol, Isosafrol usw. einwirken ließ.

Ein zweiter Weg Hydratropaaldehyde zu erhalten, rührt von Tiffeneau[3]) her und besteht darin, daß man auf gewisse Jodhydrine in ätherischer Lösung fein gepulverte Pottasche längere Zeit unter Schütteln einwirken läßt. Man erhält

[1]) Comptes Rendues, t. 142, 1538.
[2]) Comptes Rendues, t. 143, 2, 649.
[3]) Comptes Rendues, t. 140, 1458; t. 141, 596.

dadurch disubstituierte unsymmetrische Äthylenoxyde, welche durch Destillation bei gewöhnlichem Druck in die Hydratropaaldehyde übergehen.



Ein drittes Verfahren, welches bis jetzt nur zur Darstellung von p-Methoxyhydratropaaldehyd mit Erfolg angewendet wurde, ist das vor kurzem von L. Kaufmann[1]) angegebene. Er unterwarf das leicht gewinnbare Anetholdichlorid unter Zusatz von gefälltem Calciumkarbonat der Wasserdampfdestillation und erhielt so den p-Methoxyhydratropaaldehyd in einer Ausbeute von 48% neben einer großen Menge eines chlorhaltigen, nicht näher untersuchten öligen Körpers (etwa 33% des Ausgangsmaterials).

Zur Erklärung der dabei stattfindenden Reaktion führt L. Kaufmann das Umwandlungsschema von Tiffeneau an, welches bereits oben (vgl. S. 9) besprochen wurde. Dabei nahm er an, daß als Zwischenprodukt das entsprechende β-Chlorhydrin entsteht. Eine genauere Vorstellung über den eigentlichen Verlauf der Reaktionen bei der Bildung des Hydratropaaldehyds war damit nicht gewonnen.

Die nachstehende Arbeit schließt sich eng an die von L. Kaufmann an. Zweck derselben war es, die Körper zu untersuchen, die bei der Wasserdampfdestillation des Isosafroldibromids in Gegenwart von Calciumkarbonat entstehen und dadurch einen Einblick in den Reaktionsverlauf zu gewinnen. Außerdem wurde eine Reihe von Körpern untersucht, welche bei anderen Umwandlungen des Isosafroldibromids sich bilden.

[1]) Diss. 1908. München, Technische Hochschule.

Experimenteller Teil.

Bromierung von Isosafrol.

Die ersten Bromierungsversuche von Isosafrol zu Isosafroldibromid führte Paul Hoering[1]) aus. Sein Isosafroldibromid bildete ein schönes, klares, farbloses Öl und hatte einen angenehmen aromatischen Geruch. Es konnte durch keinerlei Mittel zur Kristallisation gebracht werden, auch ließ es sich im Vakuum nicht destillieren.

Ich habe diese Bromierung sehr oft ausgeführt, doch ist es mir nach dem Verfahren von Hoering nie gelungen, ein farbloses Isosafroldibromid zu erhalten. Die Farbe des Produktes schwankte bei den einzelnen Versuchen zwischen hellweinrot und dunkelbraun. Die Analyse eines so hergestellten Isosafroldibromids ergab:

I. Aus 0,2394 g Substanz erhielt ich 0,2811 g AgBr.
II. In 0,2560 g Substanz wurden 0,3001 g AgBr gefunden.
III. 0,1196 g Substanz verbrannten zu 0,2743 g Kohlensäure und 0,0531 g Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2Br_2$:		Gefunden:		
		I	II	III
C	37,27%	—	—	37,51%
H	3,10 „	—	—	2,98 „
Br	49,68 „	49,96%	49,88%	—

Paul Hoering und Fritz Baum[2]) geben für das von ihnen dargestellte Isosafroldibromid den Schmelzpunkt 51° an, ohne

[1]) Diss. 1897. Rostock.
[2]) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 42, 3076—88.

dabei zu beschreiben, wie sie es erhielten. Ich gelangte zu festem Isosafroldibromid erst, als ich ein von Schimmel & Co. bezogenes Isosafrol verarbeitete. Wurde eine Probe (aus diesem Ausgangsmaterial stammenden) Dibromids in eine Kältemischung gebracht, die aus vorgekühltem Äther und fester Kohlensäure bestand, so war das zunächst sirupöse Produkt im Verlauf von einem Nachmittag mit feinen nadelförmigen Kriställchen durchsetzt, welche aus Petroläther umkristallisiert bei 51° schmolzen.

Durch Überimpfung eines solchen Produktes gelang es nun auch, bei gewöhnlicher Temperatur Isosafroldibromid, das aus Material von Schimmel & Co. stammte, nach zwei- bis dreitägigem Stehen teilweise fest zu erhalten. Ein früher dargestelltes Isosafroldibromid aus Isosafrol unbekannter Herkunft blieb dagegen auch nach dem Impfen flüssig. Als ich beim ersteren Dibromid keine Zunahme an festem Produkt mehr bemerkte, brachte ich eine abgewogene Menge auf einen Tonteller. Nach geraumer Zeit waren die flüssigen Bestandteile in den Teller gesaugt und es hinterblieb festes, noch etwas braun gefärbtes Isosafroldibromid in einer Ausbeute von nahe 50%. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Petroläther erhielt ich lange, weiße, seidenglänzende, farnartig verzweigte Kristalle. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 52—53°.

In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist das Isosafroldibromid leicht löslich.

Aus Äther kristallisiert es nach Tagen in kurzen Nadeln; aus Lösungen in Alkohol, Aceton, Methylalkohol und Pyridin war es nicht wieder fest zu bekommen; aus Eisessig kristallisiert nur ein Teil aus; Ligroïn-, Petroläther- und Benzollösung hinterließen nach dem ganzen oder teilweisen Verdunsten der Lösungsmittel einander sehr ähnliche weiße, seidenglänzende, farnartig verzweigte Kristalle, während Schwefelkohlenstofflösungen Kristalle absetzten, welche das Aussehen von sternförmig verwachsenen Prismen zeigten.

Analyse des kristallisierten Isosafroldibromids
F. 52—53°.

I. 0,1985 g Substanz gaben 0,2362 g AgBr.
II. 0,1436 g Substanz lieferten 0,1677 g AgBr.
III. 0,2252 g Substanz verbrannten zu 0,3079 g Kohlensäure und 0,0704 g Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2Br_2$:		Gefunden:		
		I	II	III
C	37,27%	—	—	37,29%
H	3,10 „	—	—	3,13 „
Br	49,68 „	49,62%	49,76%	—

Aus dem rohen Isosafroldibromid konnten, wie bereits erwähnt, nur 50% festes Dibromid gewonnen werden. Um nun aus dem Isosafrol die Bestandteile zu entfernen, die das gänzliche Festwerden des Isosafroldibromids verhindern, unterwarf ich das Isosafrol von Schimmel & Co. einer zweimaligen fraktionierten Destillation, beobachtete aber dabei, daß sich die Mengenverhältnisse der einzelnen Fraktionen durch die nochmalige Destillation kaum änderten. Die folgende Übersicht gibt die Resultate der zweiten Destillation:

Temperatur	korr. Druck 711,5 mm	Menge	In Prozent
— 252°		8,0 g	0,89
— 253°		68,0 „	7,60
— 254°		405,0 „	45,43
— 255°		303,0 „	33,89
— 256°		59,0 „	6,14
— 257°		29,0 „	3,24
über 257°		12,0 „	1,47
Verlust		10,0 „	1,34

Die Hauptmenge des Isosafrols (ca. 79%) siedet mithin bei 253—255° (Faden ganz im Dampf) und 715 mm Barometerstand.

Bromierungsversuche verschiedener Fraktionen nach Hoering.

1. Fraktion 253—254°.

Vom Reaktionsprodukt wurde der Äther bei 38° abdestilliert. Das Isosafroldibromid färbte sich nach kurzer Zeit dunkelbraun. Nach 40 stündigem Stehen im Vakuum zeigten sich in dem Öl die ersten Kristalle, deren Menge im Verlauf von weiteren zwei Tagen ein Maximum erreichte. Die Ausbeute an festem Isosafroldibromid betrug 59%.

2. Fraktion 254—255°.

Das wiederum bei 38° vom Äther befreite Reaktionsprodukt färbte sich schon hiebei dunkel. Die ersten Kristalle konnte ich diesmal beobachten, nachdem das Isosafroldibromid 32 Stunden im Vakuum gestanden hatte. Die Ausbeute an festem Dibromid war bei diesem Versuch augenscheinlich nicht größer als beim ersten. Der großen Verluste wegen unterließ ich diesmal diese Feststellung.

3. Fraktion 255—256°.

Das nach dem Abdestillieren des Äthers (Temperatur 39°) zurückgebliebene Isosafroldibromid zeigte diesmal weinrote Farbe. Die ersten Kristalle waren schon nach 20 stündigem Stehen im Vakuum zu sehen, doch konnten auch dieses Mal nicht mehr als 55% festen Isosafroldibromids gewonnen werden. Zurückgreifend auf die beiden vorangehenden Bromierungsversuche erwähne ich noch, daß die Temperatur während der Einwirkung des Broms auf die absolut ätherische Lösung des Isosafrols zwischen 0° und + 2° schwankte, ferner, daß die ätherische Lösung des Isosafroldibromids bei 1 deutlich gelb wurde, obwohl der Lösung zuvor durch schweflige Säure überschüssiges Brom entzogen worden war. Bei 2 nahm diese Lösung nur mehr einen Stich ins Gelbe an, bei 3 blieb sie überhaupt farblos.

Bromierung von Isosafrol in Petrolätherlösung.

Die Fähigkeit des Isosafroldibromids aus Petroläther besonders schön zu kristallisieren führte zu dem Versuch das Isosafrol in diesem Mittel zu bromieren.

20 g Isosafrol wurden in der gleichen Gewichtsmenge Petroläther gelöst, ferner 20 g Brom in 25 g Petroläther. Während der Einwirkung des Broms wurde stark abgekühlt. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels schied sich das Isosafroldibromid sogleich in reiner Form ab und schmolz bei 52°. Die Ausbeute war nahe der berechneten.

C. Mannich[1]) beschreibt das gleiche Verfahren, nur bemerkt er dabei, daß es notwendig ist, nach beendigter Reaktion die Lösung mit festem Isosafroldibromid zu impfen.

Zu späteren Bromierungen konnte ich nur mehr einen Petroläther verwenden, welcher mit Brom heftig reagierte unter Bildung eines grünen Körpers und großer Mengen Bromwasserstoff. Da der grüne Körper die gleichen Löslichkeitsverhältnisse zeigte wie das Isosafroldibromid, so kann man nur durch öfteres Umkristallisieren die Menge des grünen Körpers verringern.

Bromierung von Isosafrol in Schwefelkohlenstofflösung.

Die ungenügende Ausbeute an festem Isosafroldibromid nach der Methode von Hoering und die Abhängigkeit von der besonderen Beschaffenheit des Petroläthers lehrten mich Schwefelkohlenstoff mit gutem Erfolg als Lösungsmittel verwenden. Vor der Benutzung wurde er etwa eine Stunde am Rückflußkühler über Calciumchlorid erhitzt und frisch destilliert gebraucht.

Je 50 g Isosafrol und Brom wurden in 100 g Schwefelkohlenstoff gelöst und die Bromlösung unter Eiskühlung und

[1]) Archiv der Pharmazie 248, 127—171.

Rühren der anderen Lösung tropfenweise zugefügt. Das nach dem Abdunsten des Lösungsmittels im Vakuum hinterbleibende Isosafroldibromid war anfangs ein farbloses Öl, kristallisierte aber in kurzer Zeit in kleinen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 52—53° lag. Es wurde also ein sehr reines Produkt gewonnen; die Ausbeute war nahezu theoretisch.

Verhalten des Isosafroldibromids bei der Wasserdampfdestillation in Gegenwart von Calciumkarbonat.

Zur Anwendung kamen 25 g kristallisiertes Isosafroldibromid, 10 g gefälltes Calciumkarbonat (theoretisch 7,76 g) und ca. 150 g Wasser. Nach verschiedenen Versuchen, bei denen vor der Wasserdampfdestillation entweder überhaupt nicht oder auf Temperaturen zwischen 130—135° erhitzt worden war, gelang es mir, eine sich konstant bleibende gute Ausbeute an Wasserdampfdestillat dadurch zu erreichen, daß ich das Gemisch vor der Wasserdampfdestillation bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung auf 85—90° erwärmte. Die Wasserdampfdestillation wurde durchgeführt, bis das Destillat farblos ablief. In dem Destillat befand sich ein schwach gelblich gefärbtes Öl von angenehmem Geruch. Im Destillationskolben blieb ein braunschwarzes Öl zurück, welches beim Erkalten zu einer halbfesten Masse erstarrte.

A. Untersuchung des Destillates.

Das Wasserdampfdestillat wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung reagierte sofort mit Natriumbisulfitlösung unter Bildung einer weißen kristallinischen Verbindung, welche mit Äther nachgewaschen wurde.

Der Äther des Filtrates wurde verjagt, wobei ein dunkel gefärbtes bromhaltiges Öl hinterblieb, welches mit Bisulfit nicht reagierte. Da die Ausbeute an diesem Produkt nur 1—3% des Destillates betrug, wurde es nicht näher untersucht.

Die erhaltene Natriumbisulfitverbindung ist unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, dagegen ziemlich leicht löslich in Wasser und kann in dieser Lösung ohne Zersetzung erhitzt werden. Beim Erkalten der wässerigen Lösung scheidet sie sich in glänzenden dünnen Blättchen aus, welche die Form

rhombischer Tafeln zeigen. Säuren scheiden aus der Doppelverbindung ein farbloses Öl ab, ebenso Natriumkarbonat, wobei aber ein beträchtlicher Teil verloren geht. Dieselbe Beobachtung machten bei anderen Bisulfitverbindungen, welche mit Soda zersetzt wurden, C. Mannich[1]) und Cannizzaro.[2])

Das durch Zersetzung der Natriumbisulfitverbindung mittelst Schwefelsäure erhaltene Öl ist eine farblose Flüssigkeit, die in der Kälte einen nur schwachen, aber angenehmen Geruch hat, der in der Hitze äußerst stechend wird. Das Öl ist mit Wasserdämpfen langsam flüchtig und zeigt all die bekannten Aldehydeigenschaften. Es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform, wenig löslich in Petroläther. Es kann im Vakuum unzersetzt destilliert werden; bei gewöhnlichem Druck destilliert, wird es nach einiger Zeit dunkel und zähflüssig. Wie die folgenden Untersuchungen zeigen werden, ist es identisch mit dem Methylen-3,4-dioxyhydratropaaldehyd. Die Ausbeute beträgt 85 % der Theorie.

Vakuumdestillation des Aldehyds.

1. Destillation:

t	b mm	Menge	
— 148,5°	13,5	3,25 g	I
— 151,0°	13,5	6,75 „	II
— 154,0°	14,0	10,20 „	III
— 157,0°	12,5	1,50 „	IV
Verlust		4,00 „	

Die ersten Tropfen gingen etwas trüb bei 141° und 14 mm über.

2. Destillation: Fraktion II + III.

— 147,0°	13,0	0,60
— 155,0°	16,0	2,90
— 157,0°	17,5	11,30
Verlust		2,18

[1]) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 43, 1, 190.
[2]) Annalen der Chemie 119, 225.

Die ersten Tropfen gingen klar bei 145° und 14 mm über. Der Siedepunkt des Aldehyds liegt hiernach bei 17,5 mm zwischen 155 und 157°. Béhal und Tiffeneau[1]) geben bei 16 mm den Siedepunkt des Methylen-3,4-dioxyhydratropaaldehyds bei 157—158° an. Bei 718 mm destilliert der Aldehyd bei 278—280°. Bougault[2]) findet bei gewöhnlichem Druck 279 bis 280°.

Analyse des Aldehyds Kp.$_{17,5}$ 155—157°.

0,1604 g gaben 0,3962 g Kohlensäure und 0,0813 g Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3$:		Gefunden:
C	67,41%	67,36%
H	5,64 „	5,63 „

Derivate des Aldehyds.

1. Oxim des Aldehyds.

2,56 g Aldehyd in alkoholischer Lösung gaben mit 1,5 g (theoretisch 0,993 g) salzsaurem Hydroxylamin und 1,14 g (theoretisch 0,762 g) Natriumkarbonat, beide in konzentriert wässeriger Lösung, bei 24 stündigem Stehen ein in Alkohol lösliches Oxim. Nach dem Abdestillieren des Alkohols fiel dasselbe als weißer amorpher Körper aus, der aus 50%igem Methylalkohol in langgestreckten, sternförmig verwachsenen Nadeln kristallisierte. Äther und Alkohol, Methylalkohol, auch mit Wasser verdünnt, lösen das Oxim leicht; Petroläther löst schwer. Der Schmelzpunkt des Oxims liegt bei 72°; Bougault[3]) gibt für das Oxim des Methylen 3,4-dioxyhydratropaaldehyds den Schmelzpunkt 71° an.

Analyse des Oxims.

I. 0,1464 g Substanz gaben 9,9 ccm N bei 22° und 715 mm.

II. 0,1526 g Substanz lieferten 10,3 ccm N bei 21° und 716 mm.

[1]) Zentralblatt 1908, II, 595.

[2]) Bull. de la Soc. chim., t. 25, 856.

[3]) Annales de chim. VII, t. 25, 552.

III. 0,1782 g Substanz verbrannten zu 0,405 g Kohlensäure und 0,0956 g Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_3N$:		Gefunden:		
		I	II	III
C	62,17 %	—	—	62,0 %
H	5,70 „	—	—	5,95 „
N	7,25 „	7,20 %	7,22 %	—

2. Semicarbazon des Aldehyds.

Zu 1,467 g Aldehyd, gelöst in wenig Methylalkohol, wurden 0,8077 g Kaliumacetat, gelöst in der eben notwendigen Menge Methylalkohol, und 0,9185 g Semicarbazidchlorhydrat in konzentriert wässeriger Lösung gebracht. Es schied sich sofort ein dicker Niederschlag des gebildeten Semicarbazons aus, das mehrmals aus Methylalkohol umkristallisiert, feine kurze Nadeln bildet, welche bei 161° schmolzen. Béhal und Tiffeneau[1]) fanden für das Semicarbazon des Methylen-3,4-dioxyhydratropaaldehyds 158°. Das Semicarbazon ist sowohl wasser- wie benzollöslich.

Analyse des Semicarbazons.

I. 0,1474 g Substanz gaben 24,8 ccm N bei 21° und 716 mm.

II. 0,1084 g Substanz lieferten 18,5 ccm N bei 21° und 716 mm.

III. 0,1392 g Substanz verbrannten zu 0,2862 g Kohlensäure und 0,0681 g Wasser.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_3N_3$:		Gefunden:		
		I	II	III
C	56,17 %	—	—	56,07 %
H	5,53 „	—	—	5,43 „
N	17,89 „	18,01 %	18,2 %	—

[1]) Zentralblatt 1908, II, 595.

3. Oxydation des Aldehyds zur Methylen-3,4-dioxyhydratropasäure.

Die Oxydation wurde mit ammoniakalischer Silberlösung nach L. Kaufmann,[1]) dann nach einer Methode von Baeyer und Drewsen[2]) und schließlich nach den Angaben von Bougault[3]) durchgeführt. Von den beiden ersten Verfahren führte nur das zweite zu einer kleinen Menge Säure, die eben genügte, ihre Anwesenheit festzustellen. Erst nach der Bougaultschen Methode konnte eine genügende Ausbeute erzielt werden.

3,9 g Aldehyd Sp. $_{17,5}$—157° wurden zusammen mit 4,5 g (theoretisch 2,71 g) frisch dargestelltem Silberoxyd zur Emulsion gerührt. Hiezu ließ ich 1,0 g Natriumhydroxyd (theoretisch 0,876 g), gelöst in 50 ccm Wasser, während 100 Minuten unter Rühren tropfenweise zufließen. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{10}O_3 + Ag_2O + NaOH = C_{10}H_9O_4Na + Ag_2 + H_2O.$$

Die Temperatur blieb während der Oxydation völlig konstant. Das Reaktionsgemisch blieb über Nacht stehen. Es wurde dann vom reduzierten Silber und unverbrauchten Silberoxyd abfiltriert und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure versetzt, wodurch die entstandene Säure, frei von Silberchlorid, als voluminöser weißer Niederschlag ausfiel. Zusammen mit der Säure aus dem Ätherauszug des Filtrates wurden 1,689 g, entsprechend 40 % Ausbeute, erhalten.

Der Silber und Silberoxyd enthaltende Rückstand wurde zunächst mit Äther ausgezogen und sodann verschiedene Male mit verdünnter Sodalösung ausgekocht.

Die aus der ätherischen Lösung durch Verdunsten gewonnene gelbe Flüssigkeit reagierte zu einem Teil mit Natriumbisulfitlösung. Sie wurde daher mit Wasserdampf destilliert, um den nicht oxydierten Anteil des Aldehyds zu erhalten.

[1]) Diss. 1908. München, Technische Hochschule.

[2]) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 16, 2, 2206.

[3]) Bull. de la Soc. chim. III, t. 25, 856.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation, eine sehr geringe Menge, bildete eine braune, verharzt aussehende Masse, aus welcher keine Säure gewonnen werden konnte.

Die beim Auskochen mit Sodalösung erhaltene Flüssigkeit wurde mit Salzsäure übersättigt und mit Äther ausgezogen. Es wurden so noch 0,1324 g Säure erhalten. Die Gesamtausbeute an Methylen-3,4-dioxyhydratropasäure erhöhte sich dadurch auf 43,61 %.

Die Reinigung der Säure geschah, indem das Natriumsalz mittelst reiner Soda hergestellt und dieses mit reiner Salzsäure zersetzt wurde. Die ausgefällte Säure wurde dann aus einem Gemisch von Äther und Petroläther umkristallisiert. Die erhaltenen schönen Kristalle scheinen dem monoklinen System anzugehören. Die Säure schmolz übereinstimmend mit den Angaben Bougaults[1]) bei 80°. Paul Hoering[2]) fand dagegen 78,5—79°. Sie ist beinahe unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzin, schwer löslich in Petroläther. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0,1454 g Substanz gaben 0,3293 g Kohlensäure und 0,0756 g Wasser.

II. 0,1406 g Substanz verbrannten zu 0,3190 g Kohlensäure und 0,0642 g Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$:		Gefunden:	
		I	II
C	61,85 %	61,77 %	61,87 %
H	5,16 „	5,00 „	5,07 „

Silbersalz der Methylen-3,4-dioxyhydratropasäure.

Aus 1,0 g Säure wurde mit Hilfe einer Lösung von 0,2730 g Natriumkarbonat in 30 ccm Wasser das Natriumsalz dargestellt, das in Wasser leicht löslich ist. Zu dieser Lösung ließ

[1]) Annales de chim. VII, t. 25, 857.
[2]) Zentralblatt 1908, II, 1590.

ich 51,6 ccm $\frac{n}{10}$ Silbernitratlösung fließen, wodurch das Silbersalz der Säure als voluminöser Niederschlag zum Ausfallen gebracht wurde. In kaltem Wasser ist das Salz fast unlöslich, aus heißem Wasser kristallisiert es in kleinen weißen Nadeln.

Analyse des Silbersalzes.

I. 0,1998 g Substanz hinterließen 0,0717 g Silber.
II. 0,1717 g Substanz hinterließen 0,0618 g Silber.

Berechnet für $C_{10}H_9O_4Ag$:		Gefunden:	
		I	II
Ag	35,88 %	35,88 %	35,98 %

B. Untersuchung des Destillationsrückstandes.

Bei der Wasserdampfdestillation des Isosafroldibromids in Gegenwart von Calciumkarbonat hinterbleibt neben kleinen Mengen Calciumkarbonat ein dunkelbrauner, stark bromhaltiger, halb fester Körper, der mittelst Äther aufgenommen wurde und dessen Gewicht 15 % des angewandten Isosafroldibromids betrug. Behandelt man diesen Rückstand, der außer in Äther auch in Alkohol leicht löslich ist, vorsichtig mit wenig Äther, so geht ein tiefbrauner, äußerst klebriger, bromhaltiger und zähflüssiger Körper in Lösung, der nicht näher untersucht wurde. Seine ätherische Lösung reagiert nicht mit Natriumbisulfitlösung. Zurück bleibt ein weißer Körper, der 50 % des Gesamtrückstandes ausmacht. Er ist bromhaltig, löslich in Äther, leicht löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Alkohol; leicht löslich in Aceton und in Benzol, ebenso in heißem Eisessig und Ligroin, schwer löslich in Petroläther. Aus heißem Alkohol und Petroläther kristallisiert er in schönen quadratischen Säulen und schmilzt bei 143°. Außerdem ist zu bemerken, daß er von heißer Permanganatlösung selbst nach stundenlanger Einwirkung nur sehr wenig angegriffen wird, ebenso von alkoholischer Kalilauge. Mit Wasserdämpfen ist er nicht flüchtig.

Analyse des Körpers vom Schmelzpunkt 143°.

I. 0,2168 g Substanz gaben 0,3846 g Kohlensäure und 0,0849 g Wasser.

II. 0,1401 g Substanz verbrannten zu 0,2484 g Kohlensäure und 0,0536 g Wasser.

III. 0,2976 g Substanz lieferten 0,2284 g Ag Br.

IV. 0,2216 g Substanz gaben 0,1685 g Ag Br.

	Gefunden:			
	I	II	III	IV
C	48,36 %	48,35 %	—	—
H	4,35 „	4,25 „	—	—
Br	—	—	32,65 %	32,35 %

Da sich diese Analysenresultate mit einer Formel, die 10 Kohlenstoffatome enthält, nicht in Einklang bringen läßt, so wurde eine Molekulargewichtsbestimmung vorgenommen.

Molekulargewichtsbestimmung des Körpers F. 143° nach der Gefriermethode in Benzollösung.

Das Gewicht des Lösungsmittels betrug 21,1433 g.

0,2684 g	Substanz	verursachten	0,1317°	Gefrierpunktserniedrigung
0,5628 g	„	„	0,2753°	„
0,8496 g	„	„	0,4293°	„

Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht:

$$M_1 = 50 \cdot \frac{100 \times 0{,}2684}{21{,}1433} : 0{,}1713 = 481{,}5$$

$$M_2 = 50 \cdot \frac{100 \times 0{,}5628}{21{,}1433} : 0{,}2753 = 483$$

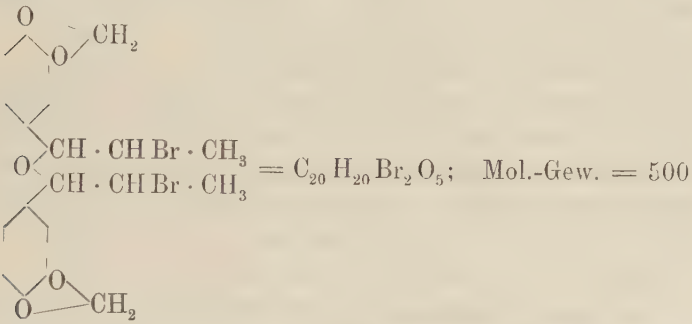
$$M_3 = 50 \cdot \frac{100 \times 0{,}8496}{21{,}1433} : 0{,}4283 = 470.$$

Konstitution des Körpers vom Schmelzpunkt 143°.

Die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung weisen darauf hin, daß dem Körper F. 143° eine Formel mit 20 Kohlenstoffatomen zukommt. Unter Berücksichtigung der erhaltenen Analysenzahlen führt dies zu der Formel $C_{20}H_{20}Br_2O_5$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	48%	48,35%
H	4 „	4,30 „
Br	32 „	32,50 „

Als wahrscheinlichster Ausdruck der Konstitution dürfte die Formel



gelten. Für die in derselben angenommene ätherartige Sauerstoffbindung spricht vor allem die Indifferenz des Körpers gegen Kaliumpermanganat sowie gegen alkoholische Kalilauge.

Versuche zur Darstellung des Körpers $C_{20}H_{20}Br_2O_5$.

Theoretisch ist seine Bildung auf zwei verschiedenen Wegen möglich:

1. Durch Einwirkung von 1 Mol. Isosafroldibromid und 1 Mol. α-Oxy-β-bromdihydroisosafrol:

$$\begin{aligned} &CH_2O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH\,Br \cdot CH\,Br \cdot CH_3 + \\ &+ CH_2O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH\,OH \cdot CH\,Br \cdot CH_3 = H\,Br + \\ &\qquad CH_2O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH \cdot CH\,Br \cdot CH_3 \\ &\quad + \qquad\qquad\qquad\quad \rangle O \\ &\qquad CH_2 \cdot O_2C_6H_3 \cdot CH \cdot CH\,Br \cdot CH_3. \end{aligned}$$

2. Durch Wasserabspaltung aus 2 Mol. α-Oxy-β-bromdihydroisosafrol:

$$2\,CH_2O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH\,OH \cdot CH\,Br \cdot CH_3 = H_2O +$$
$$CH_2O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH \cdot CH\,Br \cdot CH_3$$
$$+ \quad \diagdown O \diagup$$
$$CH_2O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH \cdot CH\,Br \cdot CH_3.$$

Um die erste Synthese durchzuführen, wurden 5 g Isosafroldibromid zusammen mit 4,02 g α-Oxy-β-bromdihydroisosafrol in 50 g Aceton[1]) gelöst und zur Bindung des nach der Gleichung entstehenden Bromwasserstoffs mit 1 g gekörntem Marmor versetzt. Das Gemisch wurde während 10 Stunden auf dem Wasserbad langsam von 50° auf 75° erwärmt, ohne daß eine Gasentwicklung beobachtet wurde. Das Gewicht des Reaktionsproduktes betrug 9 g, ferner wurde ein Verbrauch von 0,250 g Marmor festgestellt. Das erhaltene Produkt bildete eine dunkle, bromhaltige Flüssigkeit, welche äußerst heftig nach Bromaceton roch. Dieser Geruch verlor sich bei längerem Stehen im Vakuum. Eine Ausscheidung des Körpers vom Schmelzpunkt 143° trat selbst beim Impfen nicht ein.

Die zweite Synthese wurde zu realisieren versucht, indem 3,3235 g α-Oxy-β-bromdihydroisosafrol in einem kleinen Erlenmeyer-Kölbchen unter Durchsaugen eines langsamen trockenen Luftstromes im Ölbad auf 120° erwärmt wurden. Der Gewichtsverlust betrug nach einer Stunde 0,2545 g und blieb nach nochmaligem Erhitzen konstant. Er setzte sich zusammen aus Wasser, Bromwasserstoffsäure und einer sehr geringen Menge Öl — Methylen-3,4-dioxyhydratropaaldehyd —, welches mit den Wasserdämpfen flüchtig ging. Im Kölbchen blieb eine dunkle, schwer bewegliche Flüssigkeit zurück, welche der Wasserdampfdestillation unter Zusatz von Marmor unterworfen wurde, um unverändertes α-Oxy-β-bromdihydroisosafrol als Methylen-3,4-dioxyhydratropaaldehyd (siehe unten) abzu-

[1]) Aus der Bisulfitverbindung.

blasen. Das gereinigte Wasserdampfdestillat wog 1,85 g = 87,6 % Ausbeute an Aldehyd. Das dargestellte Semicarbazon schmolz bei 161°, gemischt mit dem Semicarbazon des Methylen-3,4-dioxyhydratropaaldehyds bei derselben Temperatur.

Das mit Wasserdampf übergegangene Öl war also Methylen-3,4-dioxyhydratropaaldehyd.

Aus dem braunschwarzen Rückstand im Destillationskolben, welcher 0,45 g wog, konnte trotz öfteren Anreibens mit Äther und Impfen der gesuchte Körper nicht gewonnen werden.

Aufspaltung des Körpers $C_{20}H_{20}Br_2O_5$ durch alkoholische Kalilauge.

Waren auch die Versuche zur Darstellung des Körpers $C_{20}H_{20}Br_2O_5$ erfolglos, so hoffte ich doch durch Aufspaltung des Moleküls mittelst alkoholischer Kalilauge und Untersuchung der entstehenden Produkte die Natur des Körpers aufzuklären.

2,5 g des Körpers vom Schmelzpunkt 143°, gelöst in 60 g Alkohol, wurden während acht Stunden mit einer Lösung von 1 g Kaliumhydroxyd in 30 ccm Alkohol am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand mit Äther aufgenommen und mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen. In den Waschwässern konnte deutlich Brom nachgewiesen werden. Nach dem Verdunsten des Äthers zeigte sich, daß neben viel unverändertem Produkt wenig eines hellen Öles zugegen war. Der ganze Rückstand wurde in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst. Beim Erkalten kristallisierte der Körper vom Schmelzpunkt 143° aus, während das Öl in Lösung blieb.

An unverändertem Produkt wurden 1,75 g zurückgewonnen. Das erhaltene Öl wog 0,24 g. Es gab ein Semicarbazon, welches nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol einen größeren Zwillingskristall bildete. Das Semicarbazon schmolz bei 194

bis 195°. Dieser Schmelzpunkt stimmt nun gut mit dem Schmelzpunkt des Semicarbazons des Safrolaldehyds

$$CH_2O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$$

überein, welchen Tiffeneau und Béhal[1]) bei 196° fanden. Nach der aufgestellten Formel würde man dagegen eher das Keton

$$CH_2O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$$

erwarten, dessen Semircarbazon nach Wallach[2]) bei 187 bis 188° schmilzt.

Eine nähere Untersuchung des erhaltenen Öles war mir nicht mehr möglich. Die Frage nach der Konstitution des Körpers vom Schmelzpunkt 143° muß daher einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

Zusammenfassung.

Bei der Wasserdampfdestillation des Isosafroldibromids in Gegenwart von gefälltem Calciumkarbonat oder gekörntem Marmor wurde gefunden:

A. Im Destillat:

1. Methylen-3,4-dioxyhydratropaaldehyd. Ausbeute 85% der Theorie.
2. ein dunkles, bromhaltiges, nicht näher untersuchtes Öl. Ausbeute 1—3% des Gesamtdestillates.

B. Im Destillationsrückstand:

1. 7,5% vom angewandten Isosafroldibromid eines noch nicht ganz aufgeklärten Körpers vom Schmelzpunkt 143°. Wahrscheinlich von der Konstitution

$$\begin{array}{l} CH_2O \cdot C_6H_3 \cdot CH \cdot CHBr \cdot CH_3 \\ \qquad\qquad\quad \diagdown O \\ CH_2O \cdot C_6H_3 \cdot CH \cdot CHBr \cdot CH_3. \end{array}$$

[1]) Comptes Rendues, t. 141, 662.
[2]) Annalen der Chemie 332, 316.

2. 7,5% des Ausgangsmaterials an einer verharzten, klebrigen, bromhaltigen Masse.

Die Kohlensäureentwicklung, die mit der Bildung des Aldehyds unter den eingehaltenen Bedingungen notwendig verbunden ist, tritt ein bei 80—90°. Beim Erhitzen des Reaktionsgemisches vor der Wasserdampfdestillation im Ölbad auf 130—135° (Badtemperatur), wie es bei den ersten Versuchen der Fall war, war die Ausbeute an Aldehyd schwankend und ging nicht über 56% hinaus.

α-Oxy-β-bromdihydroisosafrol.

Dieser Körper ist eine Zwischenstufe zum später zu besprechenden Isosafroloxyd. Seine Darstellung hatte aber auch den Zweck, die Verbindung eingehender zu studieren als es von P. Hoering geschehen ist.

Das α-Oxy-β-bromdihydroisosafrol wurde nach den Angaben von P. Hoering[1]) dargestellt.

Es wurden von mir eine Anzahl von Versuchen zur Darstellung des α-Oxy-β-bromdihydroisosafrol gemacht und zwar mit reinem kristallisierten Isosafroldibromid, während P. Hoering das flüssige Dibromid verwendete.

Zu einem Versuch wurden z. B. genommen:

20,3 g kristallisiertes Isosafroldibromid,
40 g Aceton aus der Bisulfitverbindung,
16,5 g Wasser und 3,25 g gekörnter Marmor entsprechend den Angaben P. Hoerings.

Die Kohlensäureentwicklung war schon in der Kälte besonders beim Umschütteln zu beobachten. Zur Beschleunigung der Reaktion wurde im Wasserbad erhitzt. Die Wasserbadtemperatur hielt ich anfangs auf 60—65°, später, als sich die Kohlensäureentwicklung verminderte, ließ ich sie langsam auf 90° steigen. Bei späteren Versuchen ließ ich allerdings die Temperatur 70° nicht überschreiten, um die beobachtete Bildung von Methylen-3,4-dioxyhydratropaaldehyd wenigstens zu vermindern. Nach beendigter Reaktion wurde das Aceton abdestilliert und der Rückstand mit absolutem Äther aufgenommen; diese Lösung wurde wiederholt mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet.

[1]) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 38, 3, 3464.

Die Bromcalciumlauge, die Waschwasser, sowie das α-Oxy-β-bromdihydroisosafrol zeigten saure Reaktion und den äußerst unangenehmen und stechenden Geruch des Bromacetons. Die Waschwasser entwickelten mit Calciumkarbonat Kohlensäure. Nach einiger Zeit hörte sie ganz auf; entfernte man den Marmor und brachte ihn tags darauf wieder in die Flüssigkeit, so war von Neuem Kohlensäureentwicklung zu beobachten, wenn auch nur schwach. Saure Reaktion und der stechende Geruch blieben jedoch bestehen.

Das vom Äther befreite α-Oxy-β-bromdihydroisosafrol bildete eine goldgelbe bis braune ölige Flüssigkeit, welche deutlich grünliche Fluoreszenz zeigte. Nach längerem Stehen im Vakuum verlor es den stechenden Geruch des Bromacetons. Die Ausbeute betrug 97,5%, der Verbrauch an Marmor erreichte 99,36%. Hoering verbrauchte bei seinem Versuch nur 79,36% der theoretischen Menge Marmor.

Das α-Oxy-β-bromdihydroisosafrol ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig, Pyridin, Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Warme Ligroin- und Petroläther-lösungen trüben sich beim Erkalten.

Im Vakuum verliert das α-Oxy-β-bromdihydroisosafrol an Gewicht. Da aber diese Gewichtsabnahme mit großer Gleichmäßigkeit erfolgte (3—4 mg in der Stunde), schritt ich zur Analyse:

I. 0,2370 g Substanz gaben 0,1518 g Ag Br.

II. 0,2934 g Substanz lieferten 0,1902 g Ag Br.

III. 0,3038 g Substanz verbrannten zu 0,5548 g Kohlensäure und 0,1290 g Wasser.

IV. 0,1810 g Substanz gaben 0,3304 g Kohlensäure und 0,0756 g Wasser.

Berechnet für $C_{10} H_{11} Br O_3$:		Gefunden:			
		I	II	III	IV
C	46,33%	—	—	49,80%	49,77%
H	4,25 „	—	—	4,71 „	4,64 „
Br	30,89 „	27,26%	27,58%	—	—

Diese Resultate stimmen nun keinesfalls auf reines α-Oxy-β-bromdihydroisosafrol. Es lag daher nahe, in demselben einen Körper von wesentlich höherem Kohlenstoffgehalt zu vermuten. Als solcher kommt der Methylen-3,4-dioxyhydratropaaldehyd in Betracht, von dem schon einige Prozente genügen den Kohlenstoffgehalt bedeutend zu erhöhen. Um seine Anwesenheit festzustellen, wurden 5,35 g α-Oxy-β-bromdihydroisosafrol in ätherischer Lösung mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt. Es entstand denn auch eine weiße Bisulfitverbindung, deren Gewicht 0,33 g betrug und 4,43% Methylen-3,4-dioxyhydratropaaldehyd entspricht. Daß es sich um diesen Aldehyd handelt, wurde durch Herstellung seines Semicarbazons nachgewiesen, dessen Schmelzpunkt bei 161° gefunden wurde. Da man nicht annehmen kann, daß die Abscheidung des Aldehyds durch Natriumbisulfit quantitativ erfolgt, so darf auch das behandelte Bromhydrin noch nicht als rein angesehen werden, was auch durch folgende Analyse zum Ausdruck kommt:

0,3366 g Substanz verbrannten zu 0,6010 g Kohlensäure und 0,1380 g Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{11}Br_2O_3$:		Gefunden:
C	46,33%	48,72%
H	4,25 „	4,55 „

Man sieht also, daß nach dieser von P. Hoering angegebenen Methode kein α-Oxy-β-bromdihydroisosafrol von genügender Reinheit herzustellen ist.

Bei längerem Aufenthalt im Vakuum zeigt das Bromhydrin ein eigenartiges Verhalten. Ein mit Natriumbisulfit behandeltes α-Oxy-β-bromdihydroisosafrol wurde ungefähr 400 Stunden im Vakuum stehen gelassen und von Zeit zu Zeit gewogen. Nach der Beobachtungszeit hatte das Gewicht um 2,78% abgenommen. Schon von Anfang an wurde das Öl immer zähflüssiger; nach etwa 100 Stunden zeigten sich die ersten Spuren eines festen Körpers in der Masse, der sich langsam vermehrte.

Ich behandelte nun einen Teil mit Alkohol. Es blieb ein weißer Körper ungelöst, welcher ungereinigt bei 136,5° schmolz.

Durch öfteres Umkristallisieren aus heißem Alkohol erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 143°. Die Kristallform und die Löslichkeitsverhältnisse waren die gleichen, wie die des bereits oben erwähnten $C_{20}H_{20}Br_2O_5$.

Während und nach der Beobachtungszeit des α-Oxy-β-bromdihydroisosafrols im Vakuum wurde je eine Brombestimmung ausgeführt:

I. Bestimmung vom 15. März 1911.

0,2602 g Substanz gaben 0,1811 g AgBr.

II. Bestimmung vom 2. Juni 1911.

0,3025 g Substanz lieferten 0,2150 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_{11}BrO_3$:		Gefunden:	
		I	II
Br	30,89%	29,70%	30,75%

Der letztere Wert stimmt gut mit dem theoretischen Wert für den Bromgehalt des Bromhydrins überein. Der analysierte Körper war aber beinahe fest und besaß eher das Aussehen eines durch einen flüssigen Körper verunreinigten Präparates von $C_{20}H_{20}Br_2O_5$.

Molekulargewichtsbestimmung des α-Oxy-β-bromdihydroisosafrols nach der kryoskopischen Methode.

Um die Frage zu entscheiden, ob der Körper vom Schmelzpunkt 143° schon von Anfang an in beträchtlichen Mengen im α-Oxy-β-bromdihydroisosafrol enthalten ist, oder ob dieser erst im Laufe der Zeit darin gebildet wird, wurde von einem frisch dargestellten α-Oxy-β-bromdihydroisosafrol eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung ausgeführt.

Das Gewicht des Lösungsmittels war 22,4908 g.

0,5164 g Substanz verursachten 0,5033° Gefrierpunktserniedrigung
0,8530 „ „ „ 0,7966° „
1,1885 „ „ „ 1,0883° „

Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht:

$$M_1 = 50 \cdot \frac{100 \times 0{,}5164}{22{,}4908} : 0{,}5033 = 228$$

$$M_2 = 50 \cdot \frac{100 \times 0{,}8530}{22{,}4908} : 0{,}7966 = 238$$

$$M_3 = 50 \cdot \frac{100 \times 1{,}1885}{22{,}4908} : 1{,}0883 = 242.$$

Das Molekulargewicht des α-Oxy-β-bromdihydroisosafrol ist 259. Die gefundenen Werte 228, 238 und 242 stehen damit im Einklang, wenn man die Anwesenheit von Methylen-3,4-dioxyhydratropaaldehyd, dessen Molekulargewicht nur 178 ist, in Rechnung setzt.

Man muß also annehmen, daß der Körper vom Schmelzpunkt 143° erst nach und nach gebildet wird.

Versuche zur Darstellung von α-Oxy-β-bromdihydroisosafrol unter Anwendung von wasserfreiem Aceton bzw. unter Ersatz des Acetons durch Pyridin oder Äther bei Gegenwart oder Abwesenheit von Wasser.

Diese Versuche hatten den Zweck, reines Bromhydrin darzustellen und den Einfluß des Lösungsmittels und des Wassers auf den Verlauf der Reaktion zu studieren. Sie wurden mit folgenden Kombinationen durchgeführt:

1. Aceton (wasserfrei) + Marmor + Isosafroldibromid.
2. Pyridin + Wasser + Isosafroldibromid.
3. Absoluter Äther + Wasser + Marmor + Isosafroldibromid.
4. Absoluter Äther + Marmor + Isosafroldibromid.

1.

Es war keine Reaktion zu beobachten. Bei Zugabe nur einiger Tropfen Wasser setzte die Reaktion jedoch kräftig ein.

2.

In die Mischung von 16 g Pyridin und 8 g Wasser wurden portionenweise 5 g kristallisiertes Isosafroldibromid eingetragen. Es trat hiebei eine Temperatursteigerung um 8° ein; gleichzeitig schied sich wenig eines fein verteilten weißen Körpers ab, dessen Menge sich beim Umschütteln bedeutend vermehrte. Die Temperatur stieg hiebei nochmals um 2°.

Der ausgefällte weiße Körper ist stark bromhaltig und in Wasser löslich. Beim Erhitzen über 180° bräunt er sich. Das gleiche geschieht beim Erwärmen mit Natronlauge; dabei entwickelt sich Pyridin, welches durch seinen Geruch leicht festgestellt werden kann. Es liegt also bromwasserstoffsaures Pyridin vor. Das Gewicht desselben betrug 2,847 g und entspricht 1,46 g Bromwasserstoff. Verlieren aber 5 g Isosafroldibromid ein Mol. Bromwasserstoff, wie es bei der Bildung von α-Oxy-β-bromdihydroisosafrol der Fall sein müßte, so macht dieses eine Mol. Bromwasserstoff nur 1,22 g aus. Zieht man nun noch die in Wasser gelöste Menge des bromwasserstoffsauren Pyridins in Rechnung, so sieht man deutlich, daß die Reaktion einen anderen Verlauf als den gewünschten genommen hat. Nach der Neutralisation des Pyridins mit Salzsäure wurde die Flüssigkeit mit Äther ausgezogen, welcher 0,867 g eines zähflüssigen, dunkelbraunen Produktes gelöst enthielt, das nicht näher untersucht wurde.

3.

Bei 40° trat lebhafte Kohlensäureentwicklung ein. Die Beendigung der Reaktion erforderte jedoch nahezu vier Wochen. Das Wasser wurde alle 2—3 Stunden erneuert, bis darin nur mehr Spuren von Calcium nachgewiesen werden konnten. Die Prüfung ergab auch hier die Anwesenheit von Methylen-3,4-dioxyhydratropaaldehyd, der mit Bisulfit entfernt wurde. Die Ausbente an Endprodukt betrug 73%, der Verbrauch an Marmor 98,5%. Nach monatelangem Stehen im Vakuum war auch dieses Produkt mit dem Körper $C_{20}H_{20}Br_2O_5$ durchsetzt.

Eine nähere Untersuchung des erhaltenen Produktes wurde wegen der Anwesenheit von Aldehyd unterlassen.

4.

Dieser Versuch war ohne Erfolg; es trat keinerlei Reaktion ein.

Zusammenfassung.

1. Das α-Oxy-β-bromdihydroisosafrol ist nach keiner der angewandten Methoden rein zu gewinnen; es ist stets mit Methylen-3,4-dioxyhydratropaaldehyd verunreinigt. Doch nimmt seine Menge mit steigender Temperatur zu, wie ich bei den genau überwachten Versuchen in Acetonlösung festgestellt habe.

2. Bei langem Stehen im Vakuum entstehen aus dem α-Oxy-β-bromdihydroisosafrol größere Mengen des Körpers vom Schmelzpunkt 143°.

3. Das Lösungsmittel ist nicht ohne Einfluß auf die Reaktion. Der Versuch in Pyridinlösung scheiterte wie oben erwähnt. Aceton und Äther spielen nur als Lösungsmittel eine Rolle.

4. Wasser ist zur Darstellung des α-Oxy-β-bromdihydroisosafrol neben dem richtigen Lösungsmittel unbedingtes Erfordernis.

Verhalten des α-Oxy-β-bromdihydroisosafrols bei der Wasserdampfdestillation in Gegenwart von Calciumkarbonat.

Bei der Vermutung, daß das α-Oxy-β-bromdihydroisosafrol das Zwischenprodukt zum Methylen-3,4-dioxyhydratropaaldehyd bei der Wasserdampfdestillation des Isosafroldibromids bildet, erscheint es notwendig, die Produkte zu prüfen, die bei der Wasserdampfdestillation des α-Oxy-β-bromdihydroisosafrols in Gegenwart von Calciumkarbonat entstehen.

Zu diesem Zweck wurden 5,05 g Bromhydrin in Gegenwart von 3,05 g gefälltem Calciumkarbonat der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat zeigte wie jenes des Isosafroldibromids schwach saure Reaktion. Das aus den ätherischen Auszügen des Destillates gewonnene hellgelbe Öl wog 1,9544 g, wovon 99,6% mit Natriumbisulfitlösung reagierten, während nur 8 mg eines bromhaltigen dunklen Öles übrigblieb.

Das aus der Bisulfitverbindung gewonnene farblose Öl gab ein bei 161° schmelzendes Semicarbazon und ein bei 71° schmelzendes Oxim.

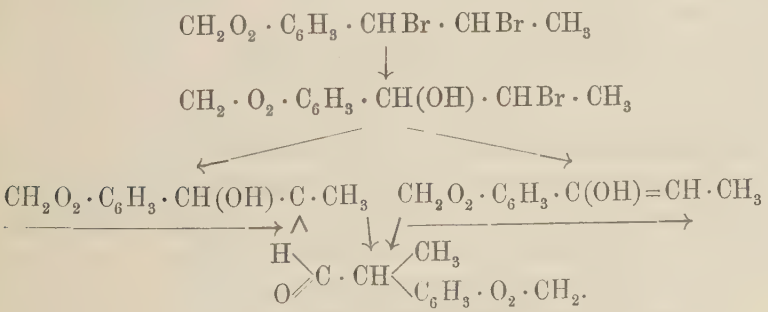
Bei der Wasserdampfdestillation des α-Oxy-β-bromdihydroisosafrols entsteht also ebenfalls Methylen-3,4-dioxyhydratropaaldehyd.

Von dem Rückstand im Destillationskolben = 1,624 g reagierten noch 0,79 g mit Natriumbisulfit. Die Untersuchung ergab, daß es Aldehyd war. Die Wasserdampfdestillation war also nicht ganz zu Ende geführt worden. Die Gesamtausbeute an Aldehyd betrug also 80%. Aus dem Rest des Rückstandes konnten noch 0,35 g der Verbindung vom Schmelzpunkt 143° gewonnen werden; der andere Teil war eine bromhaltige, äußerst klebrige halbfeste Masse, ähnlich dem nicht untersuchten Rückstand bei der Wasserdampfdestillation des Isosafroldibromids.

Aus den bisherigen Versuchen folgt mithin, daß bei der Wasserdampfdestillation des Isosafroldibromids und des α-Oxy-β-bromdihydroisosafrols die gleichen Produkte in annähernd gleichen Verhältnissen entstehen. Die folgende Tabelle läßt dies deutlich erkennen:

	Aldehyd	Nicht untersuchtes Öl	K.v.F. 143°	Rückstand
Dibromid	85%	1,0—3,0%	7,5%	7,5%
Bromhydrin	80 „	0,05 „	7,0 „	10,0 „

Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß das Bromhydrin als Zwischenprodukt der Aldehydbildung auftritt, welche dann nach folgendem Schema verläuft:



Isosafroloxyd.

Wie schon aus den Ausführungen in der Einleitung ersichtlich ist, nehmen sowohl Bougault als Tiffeneau und seine Mitarbeiter an, daß bei der Bildung der Hydratropaaldehyde aus den Jodhydrinen, wenn auch nur vorübergehend, Äthylenoxyde gebildet werden. Um diese Ansicht zu prüfen, wurde das Isosafroloxyd dargestellt und nach verschiedenen Richtungen hin genauer untersucht.

Nach Angaben von Hoering[1]) verläuft die Bildung des Isosafroloxyds aus α-Oxy-β-bromdihydroisosafrol unter dem Einfluß von alkoholischer Kalilauge nach folgender Gleichung:

$$CH_2O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CHOH \cdot CHBr \cdot CH_3 + KOH = KBr + H_2O +$$
$$+ CH_2O_2 \cdot C_6H_3 \cdot \overset{\diagup O \diagdown}{CH — CH} \cdot CH_3.$$

Zur Durchführung der Reaktion ließ ich die alkoholische Lösung von 15 g (theoretisch 10,81 g) Kaliumhydroxyd langsam aus einem Tropftrichter zur alkoholischen Lösung von 50 g frisch dargestelltem α-Oxy-β-bromdihydroisosafrol fließen. Schon die ersten Tropfen alkoholischen Ätzkalis bringen Kaliumbromid zur Abscheidung und bewirken eine Temperaturerhöhung, welche im Verlauf der Reaktion 10° ausmachte. Das abgeschiedene Kaliumbromid = 22,3 g statt 22,9 g wurde abgesaugt. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde das Filtrat noch eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt, worauf der Alkohol zum größten Teil abdestilliert wurde. Der mit Äther aufgenommene Rückstand wurde so lange mit Wasser gewaschen, bis die alkalische Reaktion verschwand. Nach dem

[1]) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 38, 3, 3481.

Trocknen über Chlorcalcium und nach dem Verdunsten des Äthers bildete das Isosafroloxyd eine goldgelbe, angenehm riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit. Die Ausbeute war theoretisch. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist das Isosafroloxyd leicht löslich.

Analyse des Roh-Isosafroloxyds.

0,1636 g Substanz verbrannten zu 0,404 g Kohlensäure und 0,0842 g Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3$:		Gefunden:
C	67,41 %	67,34 %
H	5,64 „	5,72 „

Vakuumdestillation des Isosafroloxyds.

t	b	Menge
—147°	11,5 mm	1,309 g
—150°	11,5 „	9,657 „
—152,5°	10,5 „	5,185 „
Verlust		1,349 „

Da das Isosafroloxyd vor der Destillation nicht mit Natriumbisulfit reagierte, wohl aber hernach, so mußte schon bei der Destillation eine Umlagerung in Keton oder Aldehyd eingetreten sein.

Eine Destillation ohne Umlagerung gelang wenigstens teilweise durch sehr vorsichtige Steigerung der Temperatur.

t in der Flüssigkeit	t des Dampfes	b	Menge	Fraktion
—150°	—145°	9 mm	1,9 g	I
—155°	—148°	9 „	2,1 „	II
—168°	—163°	9 „	8,7 „	III

Die Fraktionen I und II reagierten nicht mit Natriumbisulfitlösung, wohl aber Fraktion III. Es steht demnach das beobachtete plötzliche Steigen der Temperatur auf 168 bzw. 163° mit der Umwandlung des Isosafroloxyds in Zusammenhang. Das Umwandlungsprodukt ist Piperonylaceton. Es wird dies in einem der nächsten Kapitel nachgewiesen werden.

Analyse des Isosafroloxyds Kp. $_{9\ mm}$ 145—148°.

0,256 g Substanz verbrannten zu 0,6326 g Kohlensäure und 0,1335 g Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3$:		Gefunden:
C	67,41%	67,40%
H	5,64 „	5,79 „

P. Hoering[1]) gibt den Siedepunkt des Isosafroloxyds zu 143—147° bei 12 mm und C. Mannich[2]) zu 144—148° bei 13 mm an. Mein Isosafroloxyd geht von 145—150° und 9 mm Druck unzersetzt über; wird aber die letztere Temperatur überschritten, so tritt, wie oben gezeigt wurde, unter rascher Temperatursteigerung Umwandlung ein. Paul Hoering und C. Mannich scheinen diese Beobachtung nicht gemacht zu haben.

Der Bildung nach kann der erhaltene Körper nur Isosafroloxyd sein.

Wasserdampfdestillation des Isosafroloxyds.

Dieser Versuch wurde ausgeführt, um zu ermitteln, ob vielleicht hiebei Methylen-3,4-dioxyhydratropaaldehyd entsteht.

5 g Isosafroloxyd wurden zusammen mit 2 g Calciumkarbonat der Wasserdampfdestillation unterworfen (Calciumkarbonat wurde zugesetzt, um möglichst ähnliche Bedingungen zu haben, wie bei der Bildung des Methylen-3,4-dioxyhydratropaaldehyds).

Nachdem 2,05 g eines hellen, angenehm riechenden Öles übergetrieben waren, wurde die Destillation unterbrochen. Aus dem Rückstand wurden 2,72 g eines dunklen Öles isoliert. Beide Öle reagierten nicht mit Natriumbisulfit und stellten unverändertes Isosafroloxyd dar. Durch Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure erlitten beide die gleiche Veränderung, sie reagierten dann mit Bisulfit.

---

[1]) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 38, 3, 3481.

[2]) Zentralblatt 1910, 2, 2119.

Daß auch hier wieder Piperonylaceton und nicht Methylen-3,4-dioxyhydratropaaldehyd entstand, wird später bewiesen werden.

Es dürfte damit auch der Nachweis erbracht sein, daß das Isosafroloxyd nicht als Zwischenprodukt bei der Bildung von Methylen-3,4-dioxyhydratropaaldehyd aus Isosafroldibromid in Betracht kommt.

Piperonylaceton aus Isosafroloxyd.

Die bereits erwähnte Umwandlung von Isosafroloxyd in Piperonylaceton kann nach Hoering [1]) durch Erhitzen von Isosafroloxyd auf 220° erreicht werden. Außerdem führt Hoering kurz auch an, daß diese Umwandlung auch durch Erhitzen mit Säuren zu erzielen sei, ohne aber einen besonderen Versuch mitzuteilen.

I. Umwandlung durch Erhitzen.

Die Umwandlung durch Erhitzen geht schnell und vollständig vor sich. Erhitzt man Isosafroloxyd auf 205—210° (Temperatur in der Flüssigkeit gemessen bei ganz eintauchendem Quecksilbergefäß), so tritt plötzlich lebhaftes Sieden unter rascher Temperatursteigerung auf etwa 280° ein. Das entstehende Produkt reagiert vollständig mit Natriumbisulfitlösung; die gebildete Verbindung ist unlöslich in Äther, etwas löslich in Alkohol und ziemlich löslich in Wasser.

Vakuumdestillation des Piperonylacetons.

t	b	Menge	Fraktion
—149,5°	13 mm	3,1152 g	I
—147,0°	10 „	4,6264 „	II
—149,0°	10 „	11,3096 „	III
—155,0°	10 „	2,7482 „	IV
—168,0°	10 „	1,2652 „	V

Fraktion I, II und III sind schwach, IV und V dunkelrot gefärbt. Der Rückstand im Destillationskolben ist zähflüssig und dunkelbraun.

[1]) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 38, 3, 3483.

Vakuumdestillation der Fraktionen I, II und III.

t	b	Menge	Fraktion
—147°	11,5 mm	1,3090 g	I
—150°	11,5 „	9,6570 „	II
—152,5°	10,5 „	5,1850 „	III

Die Destillate waren farblose, fast geruchlose ölige Flüssigkeiten. Der Siedepunkt des Piperonylacetons liegt daher unter 11,5 mm Druck zwischen 147 und 150°. Béhal und Tiffeneau[1]) finden 163° bei 16 mm, P. Hoering[2]) gibt 149—150° bei 10 mm an, C. Mannich[3]) beobachtete den Siedepunkt bei 168° und 17 mm; O. Wallach und H. Müller[4]) finden 156° (ohne Druckangabe). Bei gewöhnlichem Druck destilliert das Piperonylaceton bei 284—286°. Nach Béhal und Tiffeneau[1]) bei 282—285°, nach P. Hoering[2]) bei 280—287°.

Analyse des Piperonylacetons.

I. 0,2941 g Substanz Kp $_{11,5}$ 147—150° (Fraktion II) gaben 0,7224 g Kohlensäure und 0,1498 g Wasser.

II. 0,2168 g Substanz Kp. $_{11,5}$ 147—150° (Fraktion II) lieferten 0,5342 g Kohlensäure und 0,112 g Wasser.

III. 0,2028 g Substanz Kp. $_{10,5}$ 150—152,5° (Fraktion III) verbrannten zu 0,4994 g Kohlensäure und 0,1031 g Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3$:		Gefunden:		
		I	II	III
C	67,41%	67,00%	67,2 %	67,25%
H	5,64 „	5,65 „	5,69 „	5,64 „

Semicarbazon des Piperonylacetons.

Diese Verbindung wird analog dem Semicarbazon des Methylen-3,4-dioxyhydratropaaldehyds dargestellt. Aus Methylalkohol kristallisiert das Semicarbazon in kurzen, feinen,

---

[1]) Zentralblatt 1908, II, 595.

[2]) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 38, 3, 3483.

[3]) Zentralblatt 1910, I, 1, 820.

[4]) Zentralblatt 1904, II, 652.

zu Büscheln verwachsenen Nadeln, welche in Äther und Benzol löslich sind. Der Schmelzpunkt des reinen Semicarbazons liegt bei 162°. L. Balbiano und N. Paolini[1]) geben 158° an, Béhal und Tiffeneau[2]) 159—160°, Hoering[3]) 163°.

Die Schmelzpunkte der Semicarbazone von Methylen-3,4-dioxyhydratropaaldehyd und Piperonylaceton liegen so nahe beieinander, daß es oft schwer zu entscheiden ist, welcher Körper vorliegt. Mischt man Aldehyd- und Piperonylacetonsemicarbazon, so beobachtet man, daß die Mischung bedeutend tiefer schmilzt. Ein hier angestellter Versuch stellte den Schmelzpunkt der Mischung bei 145° fest. Durch diese Mischprobe ist es öfter gelungen, Aldehyd und Keton zu unterscheiden, wo die vorhandenen Mengen nicht ausreichten, das besser für die Unterscheidung geeignete Oxim herzustellen.

Analyse des Semicarbazons.

I. 0,0866 g Substanz gaben 14,5 ccm N bei 21° und 718 mm.

II. 0,1776 g Substanz lieferten 29,6 ccm N bei 21° und 718 mm.

III. 0,1591 g Substanz verbrannten zu 0,3270 g Kohlensäure und 0,0819 g Wasser.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_3N_3$:		Gefunden:		
		I	II	III
C	56,17 %	—	—	56,05 %
H	5,53 „	—	—	5,71 „
N	17,89 „	17,98 %	17,90 %	—

Oxim des Piperonylacetons.

1,8 g Piperonylaceton wurden in wenig Methylalkohol gelöst und der Reihe nach 0,9 g einer konzentriert wässerigen Lösung von Kaliumkarbonat und 0,91 g salzsaures Hydroxyl-

[1]) Zentralblatt 1906, II, 122.
[2]) Zentralblatt 1908, II, 595.
[3]) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 38, 3, 3483.

amin in wässeriger Lösung zugesetzt. Nach 48stündigem Stehen wurde das Oxim mit Äther aufgenommen. Aus 50%igem Methylalkohol umkristallisiert bildet das Oxim weiße, langgestreckte, zu Aggregaten verwachsene Nadeln, welche bei 88—89° schmolzen. P. Hoering[1]) findet den Schmelzpunkt des Piperonylacetoxims bei 87—88°; Wallach[2]) bei 86—87°; Béhal und Tiffeneau[3]) zu 86—87°. Das Oxim ist leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser; beim Erkalten fällt es in Öltröpfchen aus, die bald erstarren.

Analyse des Piperonylacetoxims.

I. 0,1178 g Substanz gaben 8,1 ccm N bei 20,5° und 709 mm.

II. 0,1596 g Substanz lieferten 10,9 ccm N bei 20,5° und 709 mm.

III. 0,1711 g Substanz verbrannten zu 0,3894 g Kohlensäure und 0,0886 g Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_3N$:		Gefunden:		
		I	II	III
C	62,17%	—	—	62,06%
H	5,70 „	—	—	5,75 „
N	7,25 „	7,30%	7,26%	—

II. Umwandlung durch Erhitzen mit Schwefelsäure.

Beim Mischen von 5 g Isosafroloxyd und 25 g 20%iger Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur beobachtete ich eine Temperatursteigerung von 20,25 auf 29,25°. Bei ruhigem Stehen sank die Temperatur dann langsam auf 25°. Nochmaliges Umschütteln während zehn Minuten steigerte die Temperatur um 1°.

Das hierauf von Schwefelsäure sorgfältig gereinigte Produkt reagierte selbst bei langem Schütteln nicht sichtlich mit

[1]) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 38, 3, 3483.
[2]) Annalen der Chemie 332, 316.
[3]) Zentralblatt 1908, II, 595.

Natriumbisulfitlösung. Vermutlich war die Umwandlung in Keton so gering, daß es mit Bisulfit nicht nachgewiesen werden konnte. Diese Vermutung wird bestärkt durch die beobachtete Tatsache, daß selbst bei einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad Isosafroloxyd durch 20%ige Schwefelsäure nur unvollständig umgewandelt wurde. Erst nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Asbestteller konnte gänzliche Umwandlung festgestellt werden, da das Produkt nun ohne Rest mit Bisulfit reagierte.

Das aus der Bisulfitverbindung durch verdünnte Schwefelsäure abgeschiedene farblose Öl konnte in ein bei 162° schmelzendes Semicarbazon (gemischt mit dem Semicarbazon des Methylen-3,4-dioxyhydratropaaldehyds schmolz es bei 145°) und in ein zwischen 88 und 89° schmelzendes Oxim übergeführt werden. Es wurde somit auch durch Erhitzen mit Schwefelsäure aus dem Isosafroloxyd Piperonylaceton gebildet.

In diesen Versuchen liegt auch der Beweis, daß die bereits im Kapitel über Isosafroloxyd beschriebene Umwandlung auch unter dem Einfluß von Schwefelsäure ausschließlich zum Piperonylaceton führt.

Oxydation von Piperonylaceton und α-Oxy-β-bromdihydroisosafrol mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Zur weiteren Sicherstellung der Konstitution des Piperonylacetons bzw. des Isosafroloxyds wurde das erstere der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung unterworfen. Dies hatte außerdem ein weiteres Interesse, weil dabei möglicherweise Piperonal entstehen konnte. Aus ähnlichen Gründen wurde auch das α-Oxy-β-bromdihydroisosafrol oxydiert.

I. Oxydation von Piperonylaceton.

Durch einen kleinen Vorversuch wurde festgestellt, daß das Piperonylaceton in alkalisch-wässeriger Suspension bei gewöhnlicher Temperatur durch Kaliumpermanganat angegriffen wird und daß dabei der Hauptsache nach Piperonylsäure und wenig Methylen-3,4-dioxyphenylglyoxylsäure aber kein Piperonal entsteht.

Daher wurden bei dem eigentlichen Versuch Mengenverhältnisse genommen, die der folgenden Gleichung entsprachen:

$$2\,CH_2O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + 6\,KMnO_4 + 3\,H_2O =$$
$$= CO_2 + 2\,H_2O + CH_2 \cdot O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO\,OH +$$
$$+ CH_2 \cdot O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CO\,OH + CH_3 \cdot CO\,OH + 6\,KOH + 6\,MnO_2.$$

10 g Piperonylaceton wurden zusammen mit 80 g Wasser und 10 g Kaliumkarbonat mit Hilfe eines kräftigen Rührers zur Emulsion gerührt; hiezu ließ ich dann langsam unter Wasserkühlung 26,6 g Kaliumpermanganat, gelöst in 550 g Wasser, tropfen. Das Permanganat wurde vollständig aufgebraucht.

Bei der nun folgenden Wasserdampfdestillation gingen einige Tropfen eines schwach gelb gefärbten Öles, wahrscheinlich Piperonylaceton, über. Hierauf wurde der Braunstein mit schwefliger Säure gelöst. Nach Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure und Abfiltrieren der hiebei teilweise ausgefällten Piperonylsäure wurde die gebildete Essigsäure mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat reagierte sauer und enthielt auch Schwefeldioxyd gelöst, welches mit Wasserstoffsuperoxyd zu Schwefelsäure oxydiert wurde. Die mit Kaliumkarbonat neutralisierte Lösung wurde zur Trockene eingedampft. Eine mit konzentrierter Schwefelsäure betupfte Probe des Rückstandes entwickelte sauer reagierende Dämpfe, die an ihrem Geruch leicht als Essigsäure erkannt wurden.

Die bei der Wasserdampfdestillation im Kolben zurückbleibende Flüssigkeit wurde bis auf 100 ccm eingedampft. Beim Erkalten schied sich der Rest der Piperonylsäure aus, welche mit der bereits gewonnenen 8,6 g wog, entsprechend einer Ausbeute von 92,47 %. Das noch zur Aufarbeitung verbleibende Filtrat wurde mehrmals mit Äther ausgezogen. Aus der ätherischen Lösung wurden 0,6 g eines gelben Körpers gewonnen: die obengenannte Methylen-3,4-dioxyphenylglyoxylsäure. Die Ausbeute betrug 5,5 %.

Piperonylsäure.

Die Piperonylsäure ist in Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich mit Ausnahme von Eisessig, welcher die Säure in der Wärme leicht löst. Beim Erkalten dieser Lösung kristallisiert sie in weißen, kurzen, dünnen Nadeln, welche bei 227,5° schmolzen. Beilstein[1]) gibt den Schmelzpunkt der Piperonylsäure zu 227,5—228° an. Ferner konnte die Fähigkeit der Säure zu sublimieren bestätigt werden.

[1]) Fittig & Remsen, Annalen der Chemie 159, 139.

Analyse der Piperonylsäure.

I. 0,3596 g Substanz lieferten 0,7586 g Kohlensäure und 0,1206 g Wasser.

II. 0,2265 g Substanz verbrannten zu 0,4800 g Kohlensäure und 0,0739 g Wasser.

Berechnet für $C_8H_6O_4$:		Gefunden:	
		I	II
C	57,83 %	57,53 %	57,79 %
H	3,61 „	3,73 „	3,63 „

Calciumsalz der Piperonylsäure.

3 g Piperonylsäure wurden in Wasser suspendiert und unter Erhitzen und Rühren 0,9035 g Calciumkarbonat eingetragen. Beim Eindampfen der Lösung schied sich das Calciumsalz in weißen, büschelförmig verwachsenen Nadeln aus. Die Ausbeute war theoretisch = 3,40 g. Das Salz ist in heißem Wasser leicht löslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem.

Analyse des Salzes.

I. 0,1646 g Substanz gaben 0,0250 g CaO = 0,01786 g Ca.
II. 0,2472 g Substanz hinterließen 0,0378 g CaO = 0,0270 g Ca.

Berechnet für $C_{16}H_{10}O_8Ca$:		Gefunden:	
		I	II
Ca	10,81 %	10,85 %	10,92 %

Methylen-3,4-dioxyphenylglyoxylsäure.

Diese Säure wurde mehrmals aus heißem Wasser umkristallisiert. Sie bildet sehr feine, langgestreckte gelbe Nadeln, welche bei 148—149° schmolzen. Cimician und Silber[1]) geben denselben Schmelzpunkt an. Sie ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig und Benzol. Der geringen Menge wegen konnte weder eine Analyse noch ein Salz gemacht werden.

Aus dem beschriebenen Oxydationsversuch folgt, daß Piperonylaceton mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung

[1]) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 23, 1160.

kein Piperonal gibt. Bezüglich der Konstitution des Piperonylacetons ist zu sagen, daß die Carbonylgruppe β-ständig zur Arylgruppe ist, da bei der Oxydation Essigsäure entsteht. Aus früheren Versuchen folgte, daß das Isosafroloxyd ein disubstituiertes symmetrisches Äthylenoxyd ist. Piperonylaceton entsteht daraus durch Wasserstoffwanderung nach dem Schema:

$$CH_2O_2 \cdot C_6H_3 \cdot \overset{\diagup O \diagdown}{CH - CH} \cdot CH_3 \longrightarrow CH_2O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3.$$

$$\longleftarrow$$

II. Oxydation des α-Oxy-β-bromdihydroisosafrols.

In der Annahme, daß bei dieser Oxydation der Hauptsache nach ebenfalls Piperonylsäure entsteht, wurden gemäß der Gleichung

$$C_{10}H_{11}BrO_3 + 2KMnO_4 + H_2O = C_8H_6O_4 + CH_3 \cdot COOH + \\ + 2KOH + 2MnO_2 + HBr$$

9,3 g in Benzol gelöstes α-Oxy-β-bromdihydroisosafrol gemischt mit einer wässerigen Lösung von 9,3 g Kaliumkarbonat unter kräftigem Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 11,4 g Kaliumpermanganat in 250 g Wasser versetzt.

Die Oxydation ging sichtlich langsamer vor sich wie beim Piperonylaceton. Erst nach 36 stündigem Stehen war die über dem Braunstein stehende Flüssigkeit farblos geworden.

Aus dem Destillat der vorgenommenen Wasserdampfdestillation wurden 0,65 g eines hellen Öles gewonnen, das ein bei 161° schmelzendes Semicarbazon gab. Gemischt mit Semicarbazon des Methylen-3,4-dioxyhydratropaaldehyds änderte sich der Schmelzpunkt nicht, während er auf 138° sank, als das Produkt mit dem Piperonylacetonsemicarbazon gemischt wurde. Das destillierte Öl war somit als Methylen-3,4-dioxyhydratropaaldehyd charakterisiert, der aus noch unverändertem α-Oxy-β-bromdihydroisosafrol gebildet wurde.

Das Filtrat des Rückstandes im Destillationskolben wurde bis fast zur Trockene eingedampft. Beim Erkalten der Lösung schied sich in geringer Menge das Kaliumsalz der Piperonyl-

säure in größeren, sehr flachen quadratischen Pyramiden aus. Mit verdünnter Schwefelsäure wurden daraus 0,35 g weißer Piperonylsäure abgeschieden, welche nach einmaligem Umkristallisieren aus heißem Alkohol bei 227° schmolz.

Zuletzt wurde der auf dem Filter zurückgebliebene Rückstand mit schwefliger Säure in Lösung gebracht, wobei eine größere Menge eines dunkelbraunen Öles zum Vorschein kam, das mit Äther entfernt wurde. Sein Gewicht betrug 4,15 g. Das Öl schied nach längerem Stehen 2,53 g weiße Kristalle ab, die aus heißem Alkohol umkristallisiert bei 143° schmolzen. Nach Schmelzpunkt, Kristallform und Löslichkeitsverhältnissen lag der Körper $C_{20}H_{20}Br_2O_5$ vor, welcher aber nicht etwa ein Produkt der Oxydation ist, sondern zweifellos in dem schon länger stehenden Bromhydrin enthalten war. Das Öl bildete eine klebrige, verharzte, halbfeste Masse, welche nicht näher untersucht wurde.

Die Mangansulfat und Mangandithionat enthaltende wässerige Lösung und das Filtrat der Piperonylsäure wurden nach dem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, welche keine Piperonylsäure mehr zur Abscheidung brachte, der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat reagierte sauer. Es enthielt Bromwasserstoffsäure, aber keine Essigsäure. Der im Destillationskolben befindlichen sauren Lösung konnte mit Äther keine Methylen-3,4-dioxyphenylglyoxylsäure entzogen werden; auch war in all den Lösungen kein Piperonal nachzuweisen.